

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-34544

(43) 公開日 平成6年(1994)2月8日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 1 N 21/61
21/35

識別記号

7370-2 J
Z 7370-2 J

F I

技術表示箇所

(21) 出願番号 特願平4-208387

(22) 出願日 平成4年(1992)7月13日

審査請求 未請求 請求項の数2(全4頁)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 杉原忠

埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 田中尚生

埼玉県大宮市北袋町一丁目297番地 三菱
マテリアル株式会社中央研究所内

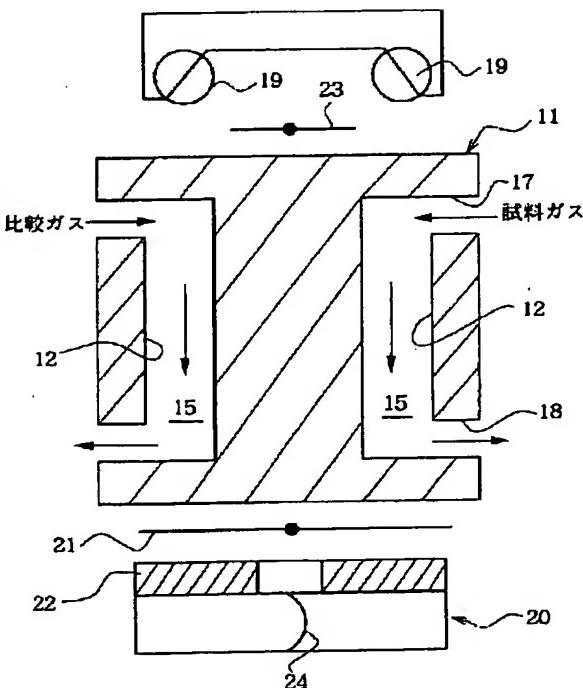
(74) 代理人 弁理士 桑井清一(外1名)

(54) 【発明の名称】 赤外線式ガスセンサ

(57) 【要約】

【目的】 赤外線式ガスセンサの試料セル材としてシリコンを用いると、セルの小型化が可能となるが、この小型化により測定感度が低下するので、これを防止する。

【構成】 試料セル11のガス流路12内壁に、Au、Ag、Pt、Al、または、これらの合金からなる、高反射膜13を被着、形成する。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料セルにガス流路を形成し、このガス流路を流れる試料ガス中の特定成分を測定する赤外線式ガスセンサにおいて、

上記ガス流路の内壁に高反射膜を被着したことを特徴とする赤外線式ガスセンサ。

【請求項2】 上記高反射膜は、Au、Ag、Pt、Al、または、これらの金属の合金からなる請求項1に記載の赤外線式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、試料セルのガス流路溝の内壁に高反射膜をコーティングした高感度の測定が可能な赤外線式ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 CO、CO₂等の異なる原子からなるガス分子は、それぞれ固有の振動をしている。そのような分子に波長を連続的に変化させて赤外線を照射してゆくと、分子の固有振動と同じ周波数の赤外線が吸収され、分子の構造に応じたスペクトルが得られる。このスペクトルから分子の構造を解析する方法を赤外線吸収スペクトル法という。この赤外線吸収スペクトル法を用いたガス分子の定量、定性分析は赤外線式ガスセンサを用いてなされる。例えば、CO、CO₂、CH₄、SO₂、あるいはNO_x等の異なる原子からなるガス分子の定量、定性分析を、赤外線式ガスセンサによって行うものである。

【0003】 この赤外線式ガスセンサでは、2つの光源から放射される赤外線が回転セクタにより断続光となり、一方は干渉フィルタセルと試料セルとを経て検出器に達し、他方は干渉フィルタセルと比較セルとを経て検出器に達する。この際、この試料セルと比較セルを通してガスの赤外線吸収の差を測定することにより、ガスの定量、定性分析が行われる。

【0004】 すなわち、上記検出器は、比較側と試料側の2室に分離されており、この間にコンデンサ膜が設けられている。また、検出器内には測定成分またはその成分と同じ赤外線吸収帯をもつガスが封入されているので、被測定成分に固有な波長の赤外線だけが吸収される。

【0005】 比較セルにはN₂ガス等の不活性ガスが封入されている。このため、この比較セルでは照射赤外線の吸収は生じない。一方、試料セルに被測定成分が含まれている場合、この成分による赤外線吸収が生じている。この結果、検出器での赤外線の吸収は試料側が比較側より小さくなる。このときの熱エネルギーの差は、両室の圧力差となり、上記コンデンサ膜に変位が生じる。この容量変化を検出し、信号の処理のあと出力信号として取り出す。

【0006】 このような原理の赤外線式ガスセンサの試

料セルおよび比較セルの材質は、感度、堅牢性、および、試料ガスによる腐食性等を考慮して、通常はステンレスあるいは鉄等が用いられる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このように試料セルおよび比較セルにステンレス等を用いる場合には試料セル形成のための溶接技術等が必要である。また、高感度を得るためにには、試料セルの体積を大きくする必要があり、セル自体が、例えば250mm×70mm×70mmというように大型となる。この結果、試料ガスの流路が長くなったり、赤外線の光路が長くなり、分析の応答時間が長い等の欠点を有していた。また、セル重量が例えば0.5～2.0kg程度と重いため、分析操作の簡便性、容易性に欠けていた。

【0008】 そのため、本発明者らは、単結晶シリコン板材を用いた、小型で軽量な試料セルを開発したが、小型化が達成される反面、ガス流路が狭小となるため、測定感度が低下する問題があった。

【0009】 本発明は赤外線式ガスセンサの小型化および軽量化に伴う感度の低下を抑えて、ガス流路壁での赤外光の乱反射や光吸収の少ない赤外線式ガスセンサを提供することを、その目的としている。

【0010】

【問題点を解決するための手段】 このような目的は、下記の本発明により達成される。すなわち本発明においては、赤外線式ガスセンサの試料セルのガス流路を形成する溝の内壁に、Au、Ag、Pt、Al、または、これらの金属の合金を蒸着あるいはスパッタリングした高反射膜を設ける。この高反射膜を形成することにより、上記の課題は解決される。

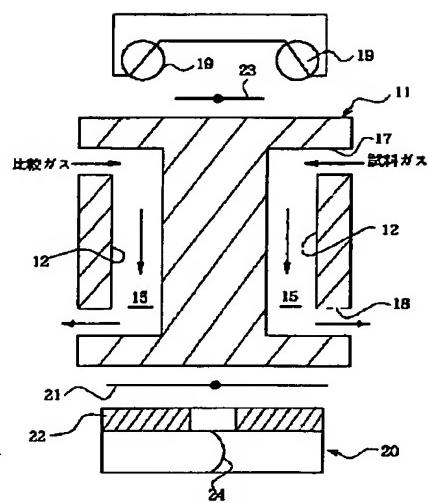
【0011】

【作用】 このように試料セルをシリコン製することで、試料セルを小型化することが可能となるが、その結果、試料セル内を流動する試料ガス量が減少し、ランパート・ペール則にしたがって試料ガスの赤外線吸収量が減少して感度が低下する。そこで、本発明においては、シリコン製の試料セルのガス流路内壁にAu、Ag、Pt、Al、あるいはこれらの金属の合金等を用いた高反射膜を形成する。この反射膜は、90%以上の反射率を有するので、ガス流路内壁における赤外光の乱反射や光吸収が防止され、シリコンを用いることにより実現した試料セルの小型化による感度の低下を抑えることができる。

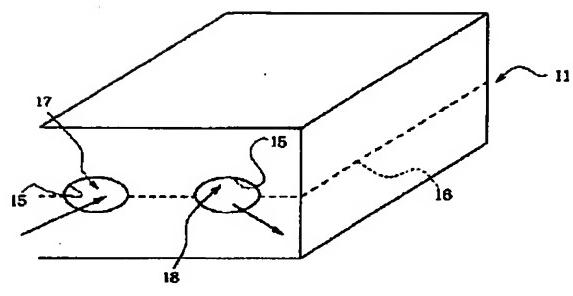
【0012】

【実施例】 以下に本発明に係る赤外線式ガスセンサの実施例について詳述する。図1～図3は本発明の一実施例を示すものである。本実施例においては、シリコン製試料セル11の試料ガスのガス流路12の内壁にAu、Ag、Pt、Al、または、これらの金属の合金等を蒸着あるいはスパッタリングした高反射膜13を設ける。蒸

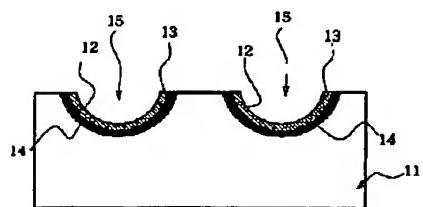
【図1】



【図2】



【図3】



3

着法としては、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法等を用いる。そして、この高反射膜13の膜厚は800～2000オングストロームとすることが好ましい。この範囲未満であると、赤外光を透過し、高い反射率が得られない。また、この高反射膜13の赤外光の反射率は90%以上、より好ましくは99%以上とする。高反射膜13が高い反射率を有することにより、ガス流路12の内壁での赤外光の乱反射、光吸収を抑えることができ、小型化による感度の低下を防止することができる。この高反射膜13は、照射赤外光の光路となる部分を除いたガス流路12内壁全面に形成することが好ましい。なお、この高反射膜13とシリコン壁との間にSi₃N₄を用いた厚さ0.1～0.2μmの反応防止膜14を介在させると、高反射膜13の金属とシリコンとの反応が抑えられ、好適である。反応防止膜14としては、Si₃N₄のほかにTiN、MgF₂等を用いることができる。

【0013】本発明の試料セル11は、50×30×0.5mm程度の2枚の単結晶シリコンチップを貼り合わせて構成している。各シリコン板の表面にはコの字形状または半梢円形状の溝15がそれぞれ形成されている。そして、この溝15が合致するよう2枚のシリコン板を貼り合わせて試料セル11が得られる。シリコン板の貼り合わせは、界面16に自然酸化によって生成したSiO₂層を陽極接合すればよい。この陽極接合により、表面のSiO₂層の酸素はシリコン板内部に拡散して消失するのでシリコンセル11の結晶の均一度は十分保たれる。また、溝形状は赤外線通過に支障がなければ、任意の形状は可能であるが、特に矩形や円形が好ましい。また、その溝15の断面形状としては矩形に形成する場合は、例えば異方性エッチング等で行うものとする。そして、この溝15の2つの開口部の一方が試料ガス入口17、他方が試料ガス出口18となる。このガス流路12となる溝15の形成はエッチングによる。そして、この溝15の幅および深さは1～5mmおよび50～200μm程度とする。溝15の寸法がこの範囲以上だと赤外光が透過してしまい、この範囲未満であるとガスの測定体積が少なくなり、測定感度を低下させる。なお、比較ガス用の流路は、試料ガス流路12と平行にシリコン板の表面に同一形状の溝15をエッチングして形成している。

【0014】本発明の赤外線式ガスセンサにおいては、赤外光は上記ガス流路12の長手方向に対しての直交面に配設された光源19から照射される。この際に、セル材質のシリコンは赤外光に対して透明であるので照射された赤外光はシリコン壁を透過してガス流路12を経て検出器20に到達する。したがって、従来のステンレス製の試料セルがガス流路部分に必要とした赤外光通過窓は、本発明の試料セル11においては省略することがで

10

4

きる。21は光チョッパ、22はフィルタ、23は光源側の光チョッパである。また、検出器20は試料ガスと同一成分ガスが封入された2室を分離するコンデンサ膜24を有して構成されている。このコンデンサ膜24の容量変化を検出してガス成分の検出、分析を行うものである。

【0015】このように作製された本発明の赤外線式ガスセンサは、大型ボイラなどのばい煙発生施設の排ガスの監視、自動車排ガス監視、作業環境の監視、焼成炉の雰囲気監視および制御、発電ボイラの省エネルギー、燃焼器具の性能品質管理、および青果物の貯蔵庫の監視等の用途に使用することができる。

20

【0016】また、上記試料セル11の形成は、以下のように行う。まず、単結晶シリコンに幅2.5mm、深さ150μmのガス流路用の溝を半梢円状にエッチングし、さらに、この溝内面に0.15μm厚の反応防止膜を被着する。この後、この反応防止膜の表面に反射膜としてAuを1500オングストローム厚で蒸着する。そして、この2枚のシリコン板を陽極接合法により貼り合わせる。その上で、50mm×30mmのセルを切り出す。ここで、セルの赤外光照射面とガス流路面との厚さは、1mmである。このようにして作製したシリコンセルの重量は、3.5gである。このシリコンセル11を例えば非分散型赤外線ガスセンサVIA-510（株式会社堀場製作所製）に装填し、測定対象ガスとしてCO₂ガスを選び、室温にて赤外線吸収分析を行った。この際、CO₂ガスの流量は0.21/m³とした。そのときの検出感度は1ppmであり、高感度で赤外線吸収分析が行えることが確認された。

30

【0017】

【発明の効果】本発明の赤外線式ガスセンサの試料セルは、セルの小型化による感度の低下をガス流路内壁に形成された高反射膜が補うので、高感度分析が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る赤外線式ガスセンサの横断面図である。

【図2】本発明の一実施例に係る赤外線式ガスセンサに用いるシリコンセルの斜視図である。

【図3】本発明の一実施例に係るシリコンセルの下半分の縦断面図である。

【符号の説明】

- 11 試料セル
- 12 ガス流路
- 13 高反射膜
- 15 溝
- 20 検出器